

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-119539

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.Cl.

C08L101/02
C08L 33/00
C09D 11/10
C09D 17/00

(21)Application number : 11-226851

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 10.08.1999

(72)Inventor : WATANABE NORIBUMI
UNO MINORU
MATSUURA TAKEAKI

(30)Priority

Priority number : 10225500 Priority date : 10.08.1998 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF AQUEOUS DISPERSION OF POLYMER CONTAINING COMPOUND HAVING CARBODIIMIDE GROUP, PRODUCTION OF AQUEOUS DISPERSION OF POLYMER HAVING CARBODIIMIDE GROUP AND AQUEOUS DISPERSION OF POLYMER OBTAINED BY EACH PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an aqueous dispersion excellent in preservation stability and suitable for a water-based printing ink by polymerizing a radically polymerizable unsaturated monomer in an aqueous dispersion of a compound having carbodiimide group and the monomer. SOLUTION: A compound a1 having carbodiimide group without any radically polymerizable unsaturated double bond, e.g. tetramethylxylene carbodiimide and a radically polymerizable unsaturated monomer b1 without having a functional group reactive with the carbodiimide, e.g. methyl (meth)acrylate are dispersed in water with a surfactant to provide dispersed particles having $\leq 1.0 \mu\text{m}$ average particle diameter. The monomer b1 is then polymerized to produce an aqueous dispersion of a polymer containing the compound a1 having the carbodiimide group without any radically polymerizable unsaturated double bond and having $\leq 0.8 \mu\text{m}$ average particle diameter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119539

(P2000-119539A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 101/02		C 0 8 L 101/02	
33/00		33/00	
C 0 9 D 11/10		C 0 9 D 11/10	
17/00		17/00	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平11-226851	(71) 出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成11年8月10日 (1999. 8. 10)	(72) 発明者	渡辺 紀文 東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-225500	(72) 発明者	宇野 稔 東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内
(32) 優先日	平成10年8月10日 (1998. 8. 10)	(72) 発明者	松浦 岳昭 東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 カルボジイミド基を有する化合物を含む重合体の水性分散体の製造方法、及びカルボジイミド基を有する重合体の水性分散体の製造方法、並びにそれぞれの製造方法によって得られる重合体の

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、カルボジイミド基を有しながらも水、及び-COOH等を有するバインダー樹脂に対する保存安定性に優れた架橋剤の水性分散体を特別な装置を用いずに提供することを目的とし、さらにそのカルボジイミド基を有する架橋剤の水性分散体を用いて、保存安定性に優れた水性印刷インキであって、種々の基材に対する密着性に優れ、耐ボイル性に優れた印刷層を形成し得る水性印刷インキを提供することを目的とする。

【解決手段】 カルボジイミド基を有する化合物の存在下にラジカル重合性不飽和単量体を特定粒径の液滴に分散した後に、水中で重合せしめて得られる分散体が保存安定性に極めて優れることを見出し、本発明を完成させた。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 界面活性剤 (c) を用いて、カルボジイミド基を有しラジカル重合性不飽和二重結合を有しない化合物 (a 1) と、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有しないラジカル重合性不飽和単量体 (b 1) との混合物を、水に分散せしめ、平均粒径 1.0 μm 以下の分散粒子を得た後に、前記ラジカル重合性不飽和単量体 (b 1) を重合することを特徴とする前記カルボジイミド基を有する化合物 (a 1) を含む重合体の水性分散体の製造方法。

【請求項 2】 界面活性剤 (c) を用いて、カルボジイミド基を有しラジカル重合性不飽和二重結合を有しない化合物 (a 1) と、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体 (b 2) との混合物を、水に分散せしめ、平均粒径 1.0 μm 以下の分散粒子を得た後に、前記ラジカル重合性不飽和単量体 (b 2) を重合すると共に前記カルボジイミド基を有する化合物 (a 1) 中のカルボジイミド基の一部と前記ラジカル重合性不飽和単量体 (b 2) 中のカルボジイミド基と反応し得る官能基とを反応せしめることを特徴とするカルボジイミド基を有する重合体の水性分散体の製造方法。

【請求項 3】 界面活性剤 (c) を用いて、カルボジイミド基及びラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物 (a 2) と、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有しないラジカル重合性不飽和単量体 (b 1) との混合物を、水に分散せしめ、平均粒径 1.0 μm 以下の分散粒子を得た後に、前記カルボジイミド基を有する化合物 (a 2) と前記ラジカル重合性不飽和単量体 (b 1) とを共重合することを特徴とするカルボジイミド基を有する重合体の水性分散体の製造方法。

【請求項 4】 界面活性剤 (c) を用いて、カルボジイミド基及びラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物 (a 2) と、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体 (b 2) との混合物を、水に分散せしめ、平均粒径 1.0 μm 以下の分散粒子を得た後に、前記カルボジイミド基を有する化合物 (a 2) と前記ラジカル重合性不飽和単量体 (b 2) とを共重合すると共に前記カルボジイミド基を有する化合物 (a 2) 中のカルボジイミド基の一部と前記ラジカル重合性不飽和単量体 (b 2) 中のカルボジイミド基と反応し得る官能基とを反応せしめることを特徴とするカルボジイミド基を有する重合体の水性分散体の製造方法。

【請求項 5】 界面活性剤 (c) が、ラジカル重合性不飽和二重結合を有することを特徴とする請求項 1 記載のカルボジイミド基を有する化合物を含む重合体の水性分散体の製造方法。

【請求項 6】 界面活性剤 (c) が、ラジカル重合性不飽和二重結合を有することを特徴とする請求項 2 ないし 4 いずれかに記載のカルボジイミド基を有する重合体の

水性分散体の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 又は 5 記載の製造方法によって得られるカルボジイミド基を有する化合物を含む重合体の水性分散体。

【請求項 8】 請求項 2～4、6 いずれかに記載の製造方法によって得られるカルボジイミド基を有する重合体の水性分散体。

【請求項 9】 カルボジイミド基を有する化合物を含む重合体の平均粒子が、0.8 μm 以下であることを特徴とする請求項 7 記載の水性分散体。

【請求項 10】 カルボジイミド基を有する重合体の平均粒子が、0.8 μm 以下であることを特徴とする請求項 8 記載の水性分散体。

【請求項 11】 請求項 7 ないし 10 いずれかに記載の水性分散体を含むことを特徴とする水性印刷インキ。

【請求項 12】 カルボジイミド基と反応し得る官能基を有する水性樹脂を含むことを特徴とする請求項 11 記載の水性印刷インキ。

【請求項 13】 カルボジイミド基と反応し得る官能基が、 $-\text{COOH}$ であることを特徴とする請求項 12 記載の水性印刷インキ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カルボジイミド基を有する化合物を含む重合体の水性分散体の製造方法、カルボジイミド基を有する重合体の水性分散体の製造方法、並びにそれぞれの製造方法によって得られる各重合体の水性分散体を含んでなる水性印刷インキに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、インキ、塗料、接着剤等の業界において有機溶剤の放出規制、環境安全対策等のため、従来、多方面に使用されていた溶剤型塗料、インキを水性型に転換することが幅広く行われ、一部の用途にはほぼ完全に水性化が達成されている。かかるインキ、塗料等の皮膜は、それぞれの使用目的によって様々な品質が要求されるが、従来の溶剤型の場合に比して水性型の場合は、耐水性、耐溶剤性等に劣るという共通の欠点がある。これら耐性は、バインダーの樹脂種、樹脂組成、樹脂形態に大きく影響される、また、バインダー樹脂とこれに対する架橋剤を使用することによっても大幅に改善される。

【0003】 水性型のインキや塗料用のバインダー樹脂に対する架橋剤としては、既にヒドラジド化合物、アジリジン化合物、ブロックドイソシアネート化合物、カルボジイミド基を有する化合物等が上梓されている。中でも $-\text{COOH}$ や $-\text{OH}$ 等の活性水素を有する化合物と反応し、架橋構造を形成し得る、カルボジイミド基を有する化合物は、低温での架橋も可能なことから幅広く応用されるようになってきた。

【0004】 しかし、従来、水性型のインキや塗料用の

バインダー樹脂に対する架橋剤としてカルボジイミド基を有する化合物を使用する場合には、以下のような種々の欠点を有していた。例えば、水系でカルボジイミド基を有する化合物を用いるために、カルボジイミド基を有する化合物を比較的高濃度の界面活性剤の存在下、高剪断力をかけて乳化し、水性分散体としていた。しかし、このためにはカルボジイミド基を有する化合物、界面活性剤、水を高剪断力下に混合し、乳化・分散する特殊な装置が必要であり、汎用性に欠けるとともに、省エネルギーの点でも好ましくないばかりか、強力なエネルギー下

に乳化・分散するために、カルボジイミド基を有する化合物と水との反応による尿素の生成も避けられず、それ自身の保存安定性を短くするという問題も有していた。また、比較的高濃度の界面活性剤で、カルボジイミド基を有する化合物を乳化・分散しているとはいっても、界面活性剤の薄い層がカルボジイミド基を有する化合物を覆っているに過ぎないので、カルボジイミド基を有する化合物の水性分散体自体の保存安定性がよくなかった。

【0005】係る問題点を解決すべく、特開昭63-264128号公報には、カルボジイミド基を有する化合物自体に、界面活性剤としての機能を担う部分を導入してなる表面活性カルボジイミド化合物が開示されているが、カルボジイミド基を有する化合物を水系で用いるには、依然として水との副反応を回避することが困難であり、カルボジイミド基を有する化合物の水性分散体自体の保存安定性には問題があった。

【0006】さらに、カルボジイミド基を有する化合物の水性分散体自体の保存安定性の他に別の問題があった。

即ち、水性型のインキや塗料用のバインダー樹脂は、水に対する溶解性又は分散性を確保すべく、 $-COOH$ や $-OH$ 等の活性水素基を有することが一般的であるが、架橋剤中のカルボジイミド基と前記バインダー樹脂中の活性水素基との反応性が高いために、インキや塗料中で架橋剤中のカルボジイミド基と前記バインダー樹脂中の活性水素基とが反応し、増粘してしまい、インキ、塗料、接着剤等としての可使時間が短くなるという欠点も有していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、カルボジイミド基を有しながらも水、及び $-COOH$ 等を有するバインダー樹脂に対する保存安定性に優れた架橋剤の水性分散体を特別な装置を用いずに提供することを目的とし、さらにそのカルボジイミド基を有する架橋剤の水性分散体を用いて、保存安定性に優れた水性印刷インキであって、種々の基材に対する密着性に優れ、耐ボイル性に優れた印刷層を形成し得る水性印刷インキを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的に鑑み、カルボジイミド基を有する架橋剤の水性分散体

の製造方法について鋭意研究を重ねた結果、カルボジイミド基を有する化合物の存在下にラジカル重合性不飽和単量体を特定粒径の液滴に分散した後に、水中で重合せしめて得られる分散体が保存安定性に極めて優れることを見出し、本発明を完成させた。即ち、第1の発明は、界面活性剤(c)を用いて、カルボジイミド基を有しラジカル重合性不飽和二重結合を有しない化合物(a1)と、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有しないラジカル重合性不飽和単量体(b1)との混合物を、水に分散せしめ、平均粒径1.0 μm 以下の分散粒子を得た後に、前記ラジカル重合性不飽和単量体(b1)を重合することを特徴とする前記カルボジイミド基を有する化合物(a1)を含む重合体の水性分散体の製造方法である。

【0009】第2の発明は、界面活性剤(c)を用いて、カルボジイミド基を有しラジカル重合性不飽和二重結合を有しない化合物(a1)と、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体(b2)との混合物を、水に分散せしめ、平均粒径1.0 μm 以下の分散粒子を得た後に、前記ラジカル重合性不飽和単量体(b2)を重合すると共に前記カルボジイミド基を有する化合物(a1)中のカルボジイミド基の一部と前記ラジカル重合性不飽和単量体(b2)中のカルボジイミド基と反応し得る官能基とを反応せしめることを特徴とするカルボジイミド基を有する重合体の水性分散体の製造方法である。

【0010】第3の発明は、界面活性剤(c)を用いて、カルボジイミド基及びラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物(a2)と、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有しないラジカル重合性不飽和単量体(b1)との混合物を、水に分散せしめ、平均粒径1.0 μm 以下の分散粒子を得た後に、前記カルボジイミド基を有する化合物(a2)と前記ラジカル重合性不飽和単量体(b1)とを共重合することを特徴とするカルボジイミド基を有する重合体の水性分散体の製造方法である。

【0011】第4の発明は、界面活性剤(c)を用いて、カルボジイミド基及びラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物(a2)とカルボジイミド基と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体(b2)との混合物を、水に分散せしめ、平均粒径1.0 μm 以下の分散粒子を得た後に、前記カルボジイミド基を有する化合物(a2)と前記ラジカル重合性不飽和単量体(b2)とを共重合すると共に前記カルボジイミド基を有する化合物(a2)中のカルボジイミド基の一部と前記ラジカル重合性不飽和単量体(b2)中のカルボジイミド基と反応し得る官能基とを反応せしめることを特徴とするカルボジイミド基を有する重合体の水性分散体の製造方法である。

【0012】第5の発明は、界面活性剤(c)が、ラジ

カル重合性不飽和二重結合を有することを特徴とする第1の発明に記載のカルボジイミド基を有する化合物を含む重合体の水性分散体の製造方法である。

【0013】第6の発明は、界面活性剤(c)が、ラジカル重合性不飽和二重結合を有することを特徴とする第2ないし第4の発明いずれかに記載のカルボジイミド基を有する重合体の水性分散体の製造方法である。

【0014】第7の発明は、第1又は第5の発明に記載の製造方法によって得られるカルボジイミド基を有する化合物を含む重合体の水性分散体である。

【0015】第8の発明は、第2ないし第4、第6の発明いずれかに記載の製造方法によって得られるカルボジイミド基を有する重合体の水性分散体である。

【0016】第9の発明は、カルボジイミド基を有する化合物を含む重合体の平均粒子が、 $0.8\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする第7の発明に記載の水性分散体である。

【0017】第10の発明は、カルボジイミド基を有する重合体の平均粒子が、 $0.8\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする第8の発明に記載の水性分散体である。

【0018】第11の発明は、第7ないし第10の発明いずれかに記載の水性分散体を含むことを特徴とする水性印刷インキ。

【0019】第12の発明は、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有する水性樹脂を含むことを特徴とする第11の発明に記載の水性印刷インキである。

【0020】カルボジイミド基と反応し得る官能基が、 $-\text{COOH}$ であることを特徴とする第12の発明に記載の水性印刷インキである。

【0021】

【発明の実施の形態】第1の発明について説明する。第1の発明は、上記したように、界面活性剤(c)を用いて、まず、カルボジイミド基を有しラジカル重合性不飽和二重結合を有しない化合物(a1)と、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有しないラジカル重合性不飽和単量体(b1)との混合物を、あらかじめ平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下の分散粒子としてから、前記ラジカル重合性不飽和単量体(b1)を重合することが重要である。即ち、カルボジイミド基を有する化合物は、一般に水に難溶性であるため、このようなカルボジイミド基を有する化合物の存在下に、水中でラジカル重合性不飽和単量体を単に重合すると、凝集物が発生し易く、保存安定性に欠けるばかりでなく、得られた水性分散体を用いてなる水性印刷インキを用いて印刷しても、要求品質を満たす印刷物を得ることができない。そこで、カルボジイミド基を有する化合物(a1)とラジカル重合性不飽和単量体(b1)とを十分混合し、好ましくはカルボジイミド基を有する化合物(a1)をラジカル重合性不飽和単量体(b1)に溶解せしめた後、界面活性剤(c)を用いて、前記混合物が平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下の分散

粒子となるように水中に分散した後(ブレマージョンを形成した後)に、ラジカル重合性不飽和単量体(b1)を重合することにより凝集物の少ない水性分散体を得ることができる。重合時の凝集物の発生ということに関しては、混合物の重合前の分散粒子はより小さい方が好ましいが、カルボジイミド基を有する化合物(a1)をラジカル重合性不飽和単量体(b1)に溶解せしめた溶液は、ラジカル重合性不飽和単量体(b1)のみに比して粘度が高いため、より粒子径を小さくすることが困難な場合が多い。係る場合には、ホモミキサー、ホモジナイザー、マイクロフルイタイザー(みずほ工業社製)等を用いて高剪断力下にカルボジイミド基を有する化合物(a1)とラジカル重合性不飽和単量体(b1)との混合物を乳化・分散し、より小さな分散粒径のブレマージョンを得ればよい。

【0022】第1の発明において用いられるカルボジイミド基を有する化合物(a1)は、ラジカル重合性不飽和結合を有しない。一方、ラジカル重合性不飽和単量体(b1)は、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有しない。従って、第1の発明においてブレマージョン中のラジカル重合性不飽和単量体(b1)を重合しても、得られる重合体とカルボジイミド基を有する化合物(a1)とが、特に化学的結合しているわけではない。しかし、ラジカル重合性不飽和単量体(b1)とカルボジイミド基を有する化合物(a1)とを混合した後に、カルボジイミド基を有する化合物(a1)の存在下にラジカル重合性不飽和単量体(b1)を重合するので、得られる重合体中には、カルボジイミド基を有する化合物(a1)が混然一体となって含まれてる位と考えられる。そして、カルボジイミド基を有する化合物(a1)が、重合体中に混然一体となって含まれているので、カルボジイミド基が存在するにも関わらず、水系において全体としての保存安定性を向上できたものと考えられる。

【0023】第1の発明において用いられるカルボジイミド基を有しラジカル重合性不飽和二重結合を有しない化合物(a1)とは、分子内にカルボジイミド基、即ち、 $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ を少なくとも一つ有し、ラジカル重合性不飽和二重結合を有しない化合物をいい、中でもカルボジイミド基を分子内に1~4個有する化合物が好ましい。係るカルボジイミド基を有する化合物(a1)を得る方法の一つとして、有機溶媒中で触媒の存在下に、イソシアネート化合物を $100\sim 200^\circ\text{C}$ で脱二酸化炭素する方法がある。 100°C 以下では反応に長時間要し、 200°C 以上では副反応が起こりやすい。かかる反応は、窒素雰囲気下で行うことが好ましい。

【0024】カルボジイミド基を有する化合物(a1)の原料たるイソシアネート化合物としては、モノイソシアネート、ポリイソシアネート化合物がある。例を挙げると、モノイソシアネートとしてはメチルイソシアネー

ト、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、フェニルイソシアネート等、ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等がある。

【0025】カルボジイミド化反応に用いられる触媒としては、ホスホレン、ホスホレンオキサイド類が上げられる。具体的には、1-エチル-3-メチル-3-ホスホレンオキサイド、1-フェニル-3-メチル-3-ホスホレンオキサイド、1-フェニル-3-メチル-2-ホスホレンオキサイド等がある。

【0026】カルボジイミド化反応の際に用いられる有機溶媒としては沸点が高く、又原料であるイソシアネート化合物、及び生成するカルボジイミド基を有する化合物(a1)と反応するような活性水素を持たないことが必要である。例を挙げると、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン等の芳香族炭化水素；ジエチレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジブチレート、ヘキシレングリコールジアセテート、グリコールジアセテート、メチルグリコールアセテート、エチルグリコールアセテート、ブチルグリコールアセテート、エチルジグリコールアセテート、ブチルジグリコールアセテート等のグリコールエーテルエステル類；エチルブチルケトン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸アルミ、プロピオン酸プロピル、酪酸エチル等の脂肪族エステル等がある。カルボジイミド基の生成は、 2260 cm^{-1} のイソシアネート基の吸収ピークの消失、及びカルボジイミド基の吸収ピークの生成によって確認できる。

【0027】カルボジイミド基を有する化合物(a1)は、前記の基本的な方法の他、例えば米国特許第2,941,956号、特公昭47-33279号公報、特開平5-178954、特開平7-330849号公報等に開示されている方法、J. Org. Chem., 28, 2069 (1963)、Chem., Review 81, 619 (1981)に記載されている方法で行うことができる。また、最近では特開平5-178954号公報、特開平6-56950号公報等に開示されている様に無溶媒下でも行うことができる。

【0028】カルボジイミド基を有する化合物(a1)の市販品としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を原料としたモノカルボジイミドとしてルブラネートMM-103、XTB-3003(BASF(株)製)、スタバクゾールP(住友バイエルウレタン(株)製)、テトラメチルキシリレンジイソシアネートを原料としたポリカルボジイミドとしてカルボジ

ライトV-03、V-05等(日清紡(株)製)等が挙げられる。尚、これらのカルボジイミド基を有する化合物(a1)は、 $-N=C=N-$ の他に原料たるイソシアネート化合物に由来するイソシアネート基を分子中に少なくとも1つ有する。

【0029】第1の発明において用いられるカルボジイミド基と反応し得る官能基を有しないラジカル重合性不飽和単量体(b1)としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシブチル、(メタ)アクリル酸エトキシブチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド等のアミド基を有する不飽和単量体；N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート等の三級アミノ基を有する(メタ)アクリル酸；N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール等の含窒素不飽和単量体；シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の脂環式(メタ)アクリレート；スチレン、 α -メチルスチレン、メタクリル酸フェニル等の芳香族不飽和単量体；オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート等の含フッ素不飽和単量体；イソシアネート基をブロックした不飽和単量体等の不飽和基を一つ有する単量体等が挙げられる。また、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の2官能性不飽和単量体等も使用できる。

【0030】ブレエマルジョンを得る際に第1の発明において用いられる界面活性剤(c)をととしては、ノニオン性、アニオン性、カチオン性何れの活性剤も使用できるが、乳化安定性、重合安定性、経時安定性の点からは、特にノニオン性、アニオン性活性剤が好ましい。ノニオン性活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアarylエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル；ポリオキシエチレン

アルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエステル等、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノバルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等がある。アニオン性としてはアルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルフォコハク酸塩等がある。

【0031】第1の発明においてブレエマルジョン中のカルボジイミド基と反応し得る官能基を有しないラジカル重合性不飽和単量体(b1)を重合するには、公知のラジカル重合開始剤を用いることができ、重合開始剤としては、水溶性開始剤、油性開始剤が共に使用可能である。油性開始剤を使用する際には、ブレエマルジョンを形成する前にラジカル重合性不飽和単量体(b1)に溶解させておくことが好ましい。一方、水溶性開始剤を使用する場合には、ブレエマルジョンを形成する前、形成する際、形成した後、適宜反応系に加えることができる。これら重合開始剤は、ラジカル重合性不飽和単量体(b1)に対して0.05~5%の範囲内で好適に用いられる。重合時の温度は40~100℃が好ましく、レドックス開始剤を用いる場合には80℃以下で十分である。重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソブチルバレロニトリル等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、クミルパーオキシオクテート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシアセテート、ラウリルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカンカーボネイト等の有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の無機パーオキサイド化合物がある。有機または無機パーオキサイド化合物は、還元剤と組み合わせてレドックス系開始剤として使用することも可能である。用いられる還元剤としては、L-アスコルビン酸、L-ソルビン酸、メタ重亜硫酸ナトリウム、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、ロンガリット等が挙げられる。

【0032】第1の発明においてブレエマルジョン中のカルボジイミド基と反応し得る官能基を有しないラジカル重合性不飽和単量体(b1)を重合する際には、反応容器にブレエマルジョンを全量仕込んでよいし、水を入れたもしくは入れない反応容器にブレエマルジョンを全量滴下してもよいし、あるいは反応容器にブレエマルジョンの一部を仕込み、そこに残りのブレエマルジョンを滴下してもよい。また、重合に際しては、分子量を調

節する目的で公知の連鎖移動剤、例えばオクチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、ターシャルドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等の使用も可能である。

【0033】次に第2の発明について説明する。前述の第1の発明において用いられるカルボジイミド基を有する化合物(a1)とラジカル重合性不飽和単量体(b1)とは、化学的に結合し得る官能基を特に有するものではなかったのに対し、第2の発明において用いられるラジカル重合性不飽和単量体(b2)は、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有する。即ち、第2の発明は、界面活性剤(c)を用いて、カルボジイミド基を有しラジカル重合性不飽和二重結合を有しない化合物(a1)と、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体(b2)との混合物を、あらかじめ平均粒径1.0μm以下の分散粒子としてから、前記ラジカル重合性不飽和単量体(b2)を重合する際に、カルボジイミド基を有する化合物(a1)中のカルボジイミド基の一部とラジカル重合性不飽和単量体(b2)中のカルボジイミド基と反応し得る官能基とを反応せしめることを特徴とするものであり、かかる方法によって得られる水性分散体中の重合体は、カルボジイミド基を有する化合物(a1)に由来するカルボジイミド基を有することとなる。

【0034】第2の発明において用いられるカルボジイミド基と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体(b2)としては、カルボキシル基を有する(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸等；水酸基を有する、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート等がある。第2の発明においては、このラジカル重合性不飽和単量体(b2)のみを用いることもでき、また上記第1の発明において使用するカルボジイミド基と反応し得る官能基を有しないラジカル重合性不飽和単量体(b1)を併用することもできるが、重合後にカルボジイミド基を有する化合物(a1)に由来するカルボジイミド基を重合体に残すためには、ラジカル重合性不飽和単量体(b2)のみを用いるよりも、ラジカル重合性不飽和単量体(b1)を併用することが好ましく、むしろラジカル重合性不飽和単量体(b1)を主として用いることが好ましい。

【0035】カルボジイミド基と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体(b2)として、カルボキシル基を有する単量体を用いる場合には、カルボジイミド基を有する化合物(a1)との混合前に塩基性化合物でカルボキシル基を中和しておくこともできるし、又は混合後重合前にカルボキシル基を中和しておくこともできるし、あるいは重合後カルボジイミド基と反応しなかったカルボキシル基を中和することもできる。重合前にカルボキシル基を中和しておくことによって、重合

11

のカルボジイミド基との反応が適度に抑制されるので、ラジカル重合性不飽和単量体 (b 2) 中の中和された状態のカルボキシル基と、カルボジイミド基を有する化合物 (a 1) 中のとカルボジイミド基の一部を反応させるのに好適である。使用される塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モルホリン等が挙げられ単独、混合にて使用される。カルボキシル基を有する化合物の中和においては、カルボキシル基1当量に対し0.6~1.2当量が好ましい。カルボキシル基はカルボジイミド基と反応しやすいことから前もってカルボキシル基を中和しておけばその反応を低減できる。

【0036】第2の発明において用いられるカルボジイミド基を有しラジカル重合性不飽和二重結合を有しない化合物 (a 1)、界面活性剤 (c)、重合開始剤等は、第1の発明の場合と同様のものが例示でき、また、ブレエマルジョンの作り方、重合方法等も第1の発明の場合と同様である。

【0037】次に、第3の発明について説明する。第3の発明は、カルボジイミド基を有する化合物 (a 2) とラジカル重合性不飽和単量体 (b 1) とが、化学的に結合する場合である。即ち、第3の発明は、界面活性剤 (c) を用いて、カルボジイミド基及びラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物 (a 2) と、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有しないラジカル重合性不飽和単量体 (b 2) との混合物を、あらかじめ平均粒径1.0 μ m以下の分散粒子としてから、前記カルボジイミド基を有する化合物 (a 2) と前記ラジカル重合性不飽和単量体 (b 1) とを共重合することを特徴とするものであり、かかる方法によって得られる水性分散体中の共重合体は、カルボジイミド基を有する化合物 (a 2) に由来するカルボジイミド基を有することとなる。

【0038】第3の発明は、カルボジイミド基及びラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物 (a 2) と、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有しないラジカル重合性不飽和単量体 (b 1) との混合物を、水に分散せしめ、平均粒径1.0 μ m以下の分散粒子を得た後に、前記カルボジイミド基を有する化合物 (a 2) と前記ラジカル重合性不飽和単量体 (b 1) とを共重合することを特徴とするカルボジイミド基を有する重合体の水性分散体の製造方法である。

【0039】第3の方法において用いられるカルボジイミド基及びラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合

10

物 (a 2) は、前述のカルボジイミド基を有する化合物 (a 1)、即ち、分子中に少なくとも1つイソシアネート基を有し、且つ、カルボジイミド基を有する化合物と、水酸基及びラジカル重合性不飽和二重結合を有する単量体とを反応させることにより得ることができる。この場合、イソシアネート基1当量に対して、水酸基及びラジカル重合性不飽和二重結合を有する単量体を1~1.2当量 (水酸基の数)、無溶媒下で反応させることが好ましい。

【0040】カルボジイミド基及びラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物 (a 2) を得る際に用いる水酸基及びラジカル重合性不飽和二重結合を有する単量体としては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0041】第3の発明において用いられるカルボジイミド基と反応し得る官能基を有しないラジカル重合性不飽和単量体 (b 1)、界面活性剤 (c)、重合開始剤等は、第1及び第2の発明の場合と同様のものが例示でき、また、ブレエマルジョンの作り方、重合方法等も第1及び第2の発明の場合と同様である。

【0042】次に第4の発明について説明する。第4の発明は、カルボジイミド基を有する化合物 (a 2) とラジカル重合性不飽和単量体 (b 2) とが、化学的に結合する場合である。即ち、第4の発明は、界面活性剤

(c) を用いて、カルボジイミド基及びラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物 (a 2) と、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体 (b 2) との混合物を、あらかじめ平均粒径

30

1.0 μ m以下の分散粒子としてから、前記カルボジイミド基を有する化合物 (a 2) と前記ラジカル重合性不飽和単量体 (b 2) を共重合する際に、カルボジイミド基を有する化合物 (a 2) 中のカルボジイミド基の一部とラジカル重合性不飽和単量体 (b 2) 中のカルボジイミド基と反応し得る官能基とを反応せしめることを特徴とするものであり、かかる方法によって得られる水性分散体中の重合体は、カルボジイミド基を有する化合物 (a 2) に由来するカルボジイミド基を有することとなる。

【0043】第4の発明において用いられるカルボジイミド基及びラジカル重合性不飽和二重結合を有する化合物 (a 2)、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体 (b 2)、界面活性剤 (c)、重合開始剤等は、それぞれ第2又は第3の発明の場合と同様のものが例示でき、また、ブレエマルジョンの作り方、重合方法等も第1の発明の場合と同様である。

【0044】以上、第1~第4の発明をまとめると、以下ようになる。

【表1】

50

表 1

	カルボジイミド基を有する化合物	ラジカル重合性不飽和単量体
	ラジカル重合性不飽和二重結合	カルボジイミド基と反応する官能基
第1	有しない(a1)	有しない(b1)
第2	有しない(a1)	有する(b2)
第3	有する(a2)	有しない(b1)
第4	有する(a2)	有する(b2)

【0045】次に、第5及び第6の発明について説明する。第5及び第6の発明は、第1～第4の発明においてそれぞれ界面活性剤(c)としてラジカル重合性不飽和二重結合を有するものを使う場合である。ラジカル重合性不飽和二重結合を有する界面活性剤(c)を用いてなる重合体の水性分散体を水性印刷インキ用のバインダーの架橋剤として用いると、印刷層の耐水性を向上することができる。例として、アルキルフェニルエーテル系(市販品としては、第一工業製薬(株)製のHS-10、HS-20、RN-20、RN-30)、スルホハク酸エステル系(市販品としては、花王(株)製ラテムルS-120P、S-180A、三洋化成(株)製エレミノールJ-S-2等)がある。これら界面活性剤は、単独または混合にて使用する。使用量は、ラジカル重合し得る成分100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲内が好ましい。

【0046】次に、第7～10の発明について説明する。第7、8の発明は、上記第1～6の製造方法によって得られるカルボジイミド基を有する化合物を含む重合体の水性分散体、又はカルボジイミド基を有する重合体の水性分散体であり、第9、10の発明は、そのうち、水性分散体の分散質、即ち、カルボジイミド基を有する化合物を含む重合体、又はカルボジイミド基を有する重合体の分散粒径(平均粒径)が0.8μm以下の水性分散体ある。分散質の平均粒径が0.8μmより大きくなると、カルボジイミド基を有する化合物を含む重合体の水性分散体、又はカルボジイミド基を有する重合体の水性分散体としての保存安定性が悪くなるばかりでなく、この水性分散体を架橋剤として用いてなる水性印刷インキの保存安定性も悪くなる傾向にあり、その結果、印刷層の基材への密着性、印刷層の耐ボイル性を損ないやすい。

【0047】次に、第11～13の発明について説明する。第11の発明は、上記第7～第10の発明のいずれかの水性分散体を含むことを特徴とする水性印刷インキである。第12の発明は、カルボジイミド基と反応し得る官能基を有する水性樹脂(バインダー)に対して、カルボジイミド基を有する化合物を含む重合体、又はカルボジイミド基を有する重合体を架橋剤として配合してなる水性印刷インキであり、前記重合体はそれぞれ、水性

分散体の状態で配合される。この水性印刷インキは、水性であるにも関わらず、印刷層中で、水性樹脂中のカルボジイミド基と反応し得る官能基が、架橋剤中のカルボジイミド基と反応し、架橋することによって、耐水性、耐ボイル性、耐レトリ性に優れた印刷物を提供することができる。

【0048】第12の発明において、水性印刷インキ中の水性樹脂と、上記架橋剤との混合割合は特に限定されないが、水性樹脂中のカルボジイミド基と反応し得る官能基(数)1当量に対して、架橋剤中のカルボジイミド基(数)が0.1～5当量の範囲内となるように配合することが好ましい。水性樹脂中のカルボジイミド基と反応し得る官能基としては、カルボキシシル基、水酸基、アミノ基等の活性水素基が挙げられ、カルボキシシル基が好ましい。第11～13の発明において用いられる水性樹脂としては、上記の官能基をそれぞれ有するウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン性不飽和単量体の重合体等が挙げられ、中でもウレタン樹脂が好ましく、特にカルボキシシル基を有するウレタン樹脂が物性の面からも好ましい。

【0049】第11～13の発明の水性印刷インキにおいて用いられる顔料としては、アゾ系、フタロシアニン系、ナフトール系等の有機顔料、チタンホワイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム等の無機顔料等が挙げられる。顔料は、乾燥した粉末状態、または未乾燥の水分を含有するブレスケーキの状態でも使用することができる。水性印刷インキは、任意の処方で調整できる。例えば、次の処方に従って得ることができる。即ち、顔料の乾燥粉末またはブレスケーキを水性樹脂の分散体ないしは溶液、顔料の分散剤等と共にボールミル、サンドミル等で練肉・分散し、顔料ベースを得る。次に、必要に応じて更に水性樹脂の分散体ないしは溶液を加えたり、また消泡剤、増粘剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を適宜添加する。上記した各種添加剤は、上記したように練肉・分散後、顔料ベースに加えることもできる、また練肉・分散時に加えることも可能である。そして、ここに架橋剤成分たる第7～第10の発明のいずれかの水性分散体を加え、さらに、水、アルコール溶剤等を適宜用い、印刷に適する粘度に希釈し、水性印刷インキを得る。または、顔料ベースに、水、アルコール溶剤

等を適宜加え、印刷に適する粘度に希釈した後に、架橋剤成分たる第7～第10の発明のいずれかの水性分散体を加えることもでき、後者の方法が一般的である。希釈のためのアルコール溶剤としてはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等が使用される。第11～13の発明の水性印刷インキは、グラビア、フレキソ方式で、ポリエチレテレフタレート（PET）、二軸延伸ポリプロピレン（OPP）、ナイロン（NY）等のプラスチックフィルム上に印刷される。

【0050】

【実施例】以下の製造例、実施例において、特に断らない限り「部」は重量部を意味する。尚、カルボジイミド*

テトラメチルキシリレンジイソシアネート

1400部、

3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド

28部を

加え180℃に昇温し、20時間反応させ、両末端にイソシアネート基を有するテトラメチルキシリレンカルボジイミド（A）を得た。

※物の合成）

還流冷却管、ガス導入管、攪拌装置、温度計を備えた4ツ口の2000mlフラスコを乾燥窒素で置換し、

【0052】製造例2（カルボジイミド基を有する化合*

イソホロンジイソシアネート

1400部、

3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド

30部、

ブチルカルビトールアセテート

300部を

加え145℃に昇温し、10時間反応させ、両末端にイソシアネート基を有するイソホロンカルボジイミド（B）を得た。

★重合性不飽和二重結合を有する化合物の合成）

還流冷却管、ガス導入管、攪拌装置、温度計を備えた4ツ口の2000mlフラスコを乾燥窒素で置換し、

【0053】製造例3（カルボジイミド基及びラジカル★

イソシアネート基を有するテトラメチルキシリレンカルボジイミド

1000部、

（V-05、日清紡（株）製）

2-ヒドロキシエチルアクリレート

130部、

ジブチルスズジラウレート

1部を

仕込んで100℃に昇温し、10時間反応させ末端に不飽和基を有するテトラメチルキシリレンカルボジイミド

還流冷却管、ガス導入管、攪拌装置、温度計を備えた4ツ口の2000mlフラスコを乾燥窒素で置換し、

（C）を得た。

【0054】製造例4（ウレタン樹脂の水性分散体の合☆

ジフェニルメタンジイソシアネート

61.2部、

数平均分子量約2,000、水酸基価56(mg KOH/g)の

ポリ（3-メチル-1, 5-ペンタンジセート）ジオール

189部、

数平均分子量約1,000、水酸基価111(mg KOH/g)の

ポリエチレングリコール

30.3部、

ジメチロールブタン酸

19.5部、

ジブチル錫ジラウレート

0.1部、

メチルエチルケトン（MEK）

600部を

加え80℃まで昇温し、4時間反応させ、-COOHを有する数平均分子量15,800のウレタン樹脂の溶液を得た。ウレタン樹脂溶液を30℃まで冷却し、アンモニア水18部、蒸留水660部を加えた後、MEKを除去し、固形分約33%のウレタン樹脂の水性分散体を得た。

◆【0055】製造例5（アクリル樹脂の水性分散体の合成）

還流冷却管、滴下漏斗ガス導入管、攪拌装置、温度計を備えた4ツ口の2000mlフラスコを乾燥窒素で置換し、イソプロピルアルコール（IPA）600部を仕込み80℃まで昇温した。

次に、メチルメタクリレート

130部、

ブチルアクリレート

130部、

2-ヒドロキシエチルアクリレート

20部、

17

アクリル酸
アゾビスイソブチロニトリル

混合物を2時間かけて、上記IPAに滴下し、更に2時間反応させ、 $-COOH$ を有するアクリル樹脂溶液を得た。こうして得られたアクリル樹脂溶液を $30^{\circ}C$ まで冷却し、アンモニア水で中和し、蒸留水660部を加えた*

実施例1

製造例1で得たテトラメチルキシリレンカルボジイミド

メチルメタクリレート(MMA)

ブチルアクリレート(BA)

アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)

「レベノールWZ」(花王(株)製陰イオン性乳化剤)

イオン交換水

140部、

70部、

80部、

3部、

10部、

600部

とを用いて、分散質の平均粒子径が $0.9\mu m$ のブレエマルジョンを予め調整し、これを滴下漏斗に仕込む。還流冷却管、滴下漏斗、ガス導入管、攪拌装置及び温度計を備えた4ツ口の1000mlフラスコに水を100部仕込んで、攪拌を開始し、窒素気流中で $80^{\circ}C$ まで昇温し、内温を $80^{\circ}C$ に保ちつつ、上記ブレエマルジョンを2時間かけて滴下した。滴下終了後更に、 $80^{\circ}C$ で2時間反応させ、カルボジイミド基を有する化合物を含む重合体の水性分散体(A)を得た。該分散体の分散質の平均粒子径を動的光散乱法で測定したところ $0.7\mu m$ であった。

【0057】実施例2～5、比較例1、2

表2に示す処方に従って、その他は実施例1と同様にし、カルボジイミド基を有する化合物を含む重合体の水性分散体(B)～(D)、(R-1)、(R-2)及びカルボジイミド基を有する重合体の水性分散体(E)を得た。

【0058】実施例1～5及び比較例1、2で得たカル

20部、

6部の

* 後、IPAを除去し、固形分約30%のアクリル樹脂の水性分散体を得た。

【0056】

ボジイミド基を有する化合物を含む重合体の水性分散体、カルボジイミド基を有する重合体の水性分散体について凝集物の有無、保存安定性を評価した。結果は表2に示す。

a) 凝集物の有無

◎ 凝集物がない。

○ 凝集物が殆どない。

△ 凝集物が少し生じる。

× 凝集物がかなり生じる。

b) 水分散性

40℃の恒温槽に7日間保存した時の安定性

◎ 水分散性が非常に良い。

○ 水分散性が良い。

△ 水分散性が少し悪い。

× 水分散性が悪い。

【0059】

30 【表2】

表 2

				実 施 例					比 較 例	
				1	2	3	4	5	1	2
カルボジイミド基を有する化合物										
(a1)	製 造	1	C=C なし	140	140		140		140	
		2	C=C なし			140				140
(a2)	例	3	C=C 有リ					140		
(b1)	メチルメタクリレート (MMA)			70				70	70	
又は	ブチルメタクリレート (BA)			80	80	80	80	80	80	80
(b2)	スチレン (St)				70	70	70			70
(c)	レボノール WZ			10	10				8	
	8リオキシエチレンノニルフェニルエーテル					10				6
	アタロン HS-10 (C=C 有)						10	10		
アビスイソブチロニトリル (AIBN)				3	3	3	3	3	3	3
重合前の分散質粒径 (μm)				0.8	0.6	0.7	0.4	0.4	1.1	1.5
重合後の分散質粒径 (μm)				0.7	0.5	0.5	0.3	0.3	0.9	1.2
重合後の水性分散体				A	B	C	D	E	R-1	R-2
評 価	凝集物の有無			○	◎	◎	◎	◎	△	△
備 考	保存安定性 (水分散性)			○	○	◎	◎	◎	×	×

【0060】

実施例6 (水性印刷インキの製造)

製造例4で得た水性ウレタン樹脂の水性分散体	100	部、
フタロシアニン系青色顔料		
(東洋インキ製造(株)製 リオノールブルーKLH)	40	部、
消泡剤	0.2	部、
水	60	部、
イソプロピルアルコール	10	部の

混合物をペイントコンディショナーで練肉しインキベースを得た。次に該インキベースを水/イソプロピルアルコール=1/1の混合溶剤を用いてザーンカップ#3 (離合社製)で16秒になるよう調整した後、実施例1で得たカルボジイミド基を有する化合物を含む重合体の水性分散体を10部添加し、水性印刷インキを得た。

【0061】実施例7~10、比較例3、4 (水性印刷インキの製造)

表3に示す処方に従って、実施例6と同様にして水性印刷インキを得た。

【0062】実施例6~10、比較例3、4で得られたインキを用いて、グラビア校正機で、二軸延伸ポリプロピレンフィルム (以下OPP)、ポリエチレンテレフタレートフィルム (以下PET)、ナイロンフィルム (以下NY) に印刷して、OPP、PET、NYについては密着性、さらにNYについては耐ボイル適性を評価した。結果を表3に示す。

【0063】c) 密着性

印刷物のセロファンテープ剥離試験を行い、印刷皮膜の

外観よりその密着性を目視判定した。

- ◎ 印刷皮膜が全く剥がれない
- 印刷皮膜の20%以下が剥がれる
- △ 印刷皮膜の20%~50%が剥がれる
- × 印刷皮膜の50%以上が剥がれる

【0064】d) 耐ボイル性

NYフィルム上に印刷した印刷物の印刷面上にイソシアネート系接着剤を塗布した後、押し出しラミネート機によって前記接着剤層上に熔融ポリエチレンを積層し、ラミネート加工物を得た。このラミネート加工物を製袋し、内部に水/油の混合物を入れ、密封後90℃の熱水中で30分間加熱し、ラミ状態を外部から目視観察した。

- ◎ 全くラミ浮きがない。
- ビンホール状にラミ浮きができる。
- △ すじ状にデラミネーションが生じる。
- × 全面にデラミネーションが生じる。

【0065】

【表3】

表 3

		水性樹脂		-N=C=N- を有する	密着性			耐ボイル性		
					OPP	PET	NY	(NY)		
実 施 例	5	製 造 例	4	ウレタン樹脂	1	A	○	◎	◎	
	7				2	B	○	◎	◎	◎
	8				3	C	○	◎	◎	◎
	9				4	D	◎	◎	◎	◎
	10	5	アクリル樹脂	5	E	◎	○	◎	◎	
比 較 例	3	製 造 例	4	ウレタン樹脂	1	R-1	△	○	△	×
	4				2	R-2	△	△	△	×

【0066】

【発明の効果】実施例、比較例より明らかなように本発明のカルボジイミド基を有する化合物を含む重合体の水性分散体又はカルボジイミド基を有する重合体の水性分*

* 散体分散体は、凝集物もなく保存安定性に優れる。さらに、本発明の水性分散体を含有する水性印刷インキは、耐ボイル性にも優れる。

フロントページの続き

(54) 【発明の名称】 カルボジイミド基を有する化合物を含む重合体の水性分散体の製造方法、及びカルボジイミド基を有する重合体の水性分散体の製造方法、並びにそれぞれの製造方法によって得られる重合体の水性分散体の利用